

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ А.Ф. Шиманский

« ____ » _____ 2017 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Динамическое концентрирование редкоземельных элементов
модифицированными кремнеземами

22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

22.03.01.02 «Физико-химия материалов и процессов»

Научный руководитель _____ проф., д-р хим.наук В.Н. Лосев
подпись, дата

Выпускник _____ Ю.Д. Хилло
подпись, дата

Красноярск 2017

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ А.Ф. Шиманский

« ____ » _____ 2017 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Динамическое концентрирование редкоземельных элементов
модифицированными кремнеземами

22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

22.03.01.02 «Физико-химия материалов и процессов»

Научный руководитель _____ проф., д-р хим.наук В.Н. Лосев
подпись, дата

Выпускник _____ Ю.Д. Хилло
подпись, дата

Красноярск 2017

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ А.Ф. Шиманский

« ____ » _____ 2017 г.

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы**

Студенту Хилло Юлии Дмитриевне

Группа ЦМ 13-05Б Направление (специальность) 22.03.01
«Материаловедение и технологии материалов» (22.03.01.02 «Физико-химия
материалов и процессов»)

Тема выпускной квалификационной работы «Динамическое
концентрирование редкоземельных элементов модифицированными
кремнеземами»

Утверждена приказом по университету № 3531/с от 17/03/2017

Руководитель ВКР В.Н. Лосев, проф., д-р хим. наук, СФУ ИЦМиМ

Исходные данные для ВКР литературные данные по комплексообразованию
редкоземельных элементов с производными хромотроповой кислоты. и
способом динамического концентрирования элементов

Перечень разделов ВКР 3 раздела (литературная часть, методическая
часть, экспериментальная часть)

Перечень графического материала презентация по теме исследования

Руководитель ВКР _____
подпись

В.Н. Лосев

Задание принял к исполнению _____

Ю.Д. Хилло

« ____ » _____ 2017 г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Динамическое концентрирование редкоземельных элементов модифицированными кремнеземами» содержит 50 страниц текстового документа, 9 рисунков, 4 таблицы, 28 использованных источников.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, НЕКОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРЕМНЕЗЕМ, АРСЕНАЗО III, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.

Целью данной работы являлось создание нового сорбционного материала на основе кремнезема, нековалентно модифицированного арсеназо III, для концентрирования и разделения редкоземельных элементов от сопутствующих элементов с последующим масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) определением.

В результате проведенной работы синтезирован сорбент для концентрирования редкоземельных элементов на основе кремнезема последовательно нековалентно модифицированного полигексаметиленгуанидином и арсеназо III. Подобраны оптимальные условия получения нековалентно модифицированного кремнезема. Исследованы условия динамического сорбционного концентрирования La(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Ho(III), Er(III) с использованием полученного сорбента.

По результатам исследования разработана методика сорбционно-масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой определения редкоземельных элементов в лигнитах.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	8
1 Литературная часть	10
1.1 Физико-химические характеристики арсеназо III.....	10
1.2 Сорбенты для извлечения и концентрирования редкоземельных элементов.....	12
1.3 Сорбционное концентрирование в динамическом режиме.....	22
1.4 Масс-спектрометрическое с ИСП определение РЗЭ.....	25
2 Методическая часть	29
2.1 Приборы, реактивы, посуда	29
2.2 Методика приготовления растворов	30
2.3 Методика концентрирования арсеназо III кремнеземом, модифицированным ПГМГ.....	31
2.4 Методика синтеза кремнезема, нековалентно модифицированного ПГМГ и арсеназо III.....	31
2.5 Методика динамического концентрирования и десорбции РЗЭ с использованием кремнезема, модифицированного арсеназо III.....	33
2.6 Пробоподготовка лигнита.....	34
3 Экспериментальная часть.....	35
3.1 Условия закрепления арсеназо III на аминированной поверхности кремнезема.....	35
3.2 Условия динамического сорбционного концентрирования и десорбции лантана(III) с поверхности SiO ₂ -ПГМГ-арсеназо III.....	38
3.3 Динамическая емкость SiO ₂ -ПГМГ-арсеназо III по отношению к La(III).....	41
3.4 Групповое концентрирование редкоземельных элементов.....	42
3.5 Сорбционно-масс-спектрометрическое с ИСП определение редкоземельных элементов в лигнитах, с использованием SiO ₂ -ПГМГ- арсеназо III.....	43

Выводы.....	46
Список использованных источников	47

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельных элементы (РЗЭ) обладают уникальными химическими и физическими свойствами, благодаря чему широко используются в различных областях промышленности, таких как: металлургия, машиностроение, радиоэлектроника, приборостроение, атомная техника, химическая промышленность. Редкоземельных элементы относятся к рассеянными элементами, поэтому актуальным является концентрирование, отделение их от сопутствующих элементов и определение в различных природных и техногенных объектах.

Одним из наиболее эффективных методов концентрирования является сорбционный. Сорбционный метод позволяет сконцентрировать микрокомпоненты на небольшой массе сорбента и отделить их от сопутствующих макрокомпонентов. Среди сорбентов на основе неорганических оксидов чаще всего используют кремнеземы, которые обладают рядом преимуществ такими как: химическая и гидролитическая стойкость, механическая прочность, отсутствие собственной окраски и набухания в водных и органических растворителях. Нековалентный способ модифицирования кремнезёмов позволяет получать сорбенты с практически любыми функциональными группами, без использования токсичных органических растворителей. В данной работе в качестве функционального реагента для модифицирования кремнезёма предложено использовать арсеназо III. Арсеназо III – это известный реагент, образующий прочные яркоокрашенные внутрикомплексные соединения с РЗЭ, и широко используемый для их фотометрического определения.

Цель данной работы – создание нового сорбционного материала на основе кремнезёма, нековалентно модифицированного арсеназо III, для концентрирования и разделения редкоземельных элементов от сопутствующих элементов с последующим масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) определением.

В ходе работы были поставлены следующие задачи:

исследование условий закрепления арсеназо III кремнеземом, модифицированным полигексаметиленгуанидином, и синтез сорбента на основе полученных данных;

исследование условий количественного (99 %) извлечения редкоземельных элементов кремнеземом, модифицированным полигексаметиленгуанидином и арсеназо III;

разработка комбинированной методики сорбционно-масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения редкоземельных элементов в лигнитах.

1 Литературная часть

1.1 Физико-химические характеристики арсеназо III

Арсеназо III [1,8-диоксонафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис(азо-2-арсонобензол)] $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$ – бисазосоединение на основе хромотропной и *o*-аминофениларсоновой кислот, представляет собой темно-красный порошок, умеренно растворимый в воде или кислотах, хорошо – в среде бикарбоната натрия, не растворим в ацетоне, спирте, эфире и в насыщенных растворах хлорида натрия. Структурная формула арсеназо III представлена на рисунке 1.

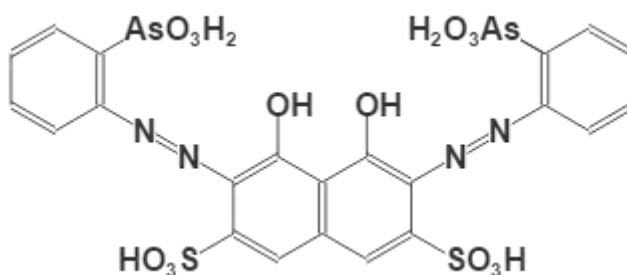


Рисунок 1 – Структурная формула арсеназо III [1]

Арсеназо III применяется в виде смеси свободной сульфокислоты и ее натриевых солей. Реагент, полученный в виде кислоты, растворяется в некоторых органических растворителях.

В сухом виде, в нейтральных, кислотных и слабощелочных растворах, свободных от сильных окислителей и восстановителей, арсеназо III может сохраняться без изменения свойств продолжительное время. Окраска водных растворов арсеназо III зависит от pH среды. При pH среды от 4 до 10, т.е. в условиях определения большинства элементов, окраска растворов реагента розовая или красно-малиновая в зависимости от концентрации.

Арсеназо III не является специфичным реагентом для какого-либо одного элемента и применяется для определения более 25 элементов [1, 2].

Основной особенностью реагента является его способность образовывать с элементами прочные внутрикомплексные соединения. Это позволяет определить элементы в сильноокислых средах (Th(IV), Zr(IV), U(IV), Pu(IV) и другие).

Цветные реакции арсеназо III наблюдаются более чем с 25 элементами (включая 16 редкоземельных) и имеют аналитическое значение. Реакции арсеназо III с элементами высоко контрастны: наблюдается переход окраски из красной (реагент) в синюю (Sc, Ca, Pb) или изумрудно-зеленую (актиниды, PЗЭ, Zr, Hf).

Максимум светопоглощения арсеназо III в водном растворе находится при 540 нм [2].

Редкоземельные элементы (PЗЭ) взаимодействуют с арсеназо III в слабокислой среде. Для большинства редкоземельных элементов цветная реакция с арсеназо III развивается в одинаковых условиях: pH 3–4, условия максимальной чувствительности pH 3; $\lambda = 665$ нм, окраска переходит из розовой (реагент) в зеленую (комплекс с PЗЭ) [3].

В работе [4] рассмотрены основы количественного определения ионов редкоземельных элементов в водно-солевых системах с применением фотометрических методов анализа. Для формирования окрашенных комплексов редкоземельных элементов, одними из наиболее эффективных реагентов, являются органические соединения группы арсеназо. Пределы обнаружения PЗЭ арсеназо III 0,01–0,1 мкг/мл; арсеназо III образует с металлами (Me) очень прочные комплексы, что позволяет определять их в кислых средах: Me(+4) и Me(+5) в 6–10 н. HCl или H₂SO₄, Me(+2) и Me(+3) – при pH 1–4. Реакции комплексообразования контрастны: $\lambda_{\text{max(реагента)}} = 540$ нм, $\lambda_{\text{max(комплексов)}} = 665$ нм.

В работе [5] определены оптимальные условия комплексообразования эрбия(III) и арсеназо III. Показано, что удвоение числа функционально-

аналитических группировок в составе арсеназо III повышает контрастность и чувствительность реакции, снижает pH комплексообразования. Определены цветометрические характеристики комплексов эрбия: светлота ($L = 75,32$), насыщенность цвета ($S = 30,05$), желтизна ($G = -1,06$), цветовой тон ($T = 341,09$), белизна ($W = 61,61$). Вычислены уравнения градуировочных графиков и молярные коэффициенты поглощения комплексов и реагента ($\epsilon_K = (5,2 \pm 0,1) \cdot 10^4$; $\epsilon_P = 3,0 \cdot 10^3$) при содержании 2,5–60 мкг эрбия в 25 мл раствора.

1.2 Сорбенты для извлечения и концентрирования редкоземельных элементов

Сорбционное концентрирование широко используют для разделения и концентрирования элементов. Сорбционные методы обычно обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования.

Сорбция - процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями на твердом носителе (сорбенте). Классификация сорбционных методов основана на различии механизма взаимодействия веществ с сорбентами.

1.2.1 Сорбенты на неорганической основе

К настоящему времени получено и исследовано большое количество сорбентов с неорганической матрицей – это слоистые и цепочечные силикаты, фосфаты, цеолиты, кремнеземы, оксиды и гидроксиды металлов и другие соли отдельных элементов.

Механизм концентрирования ионов металлов большинством перечисленных сорбентов осуществляется либо за счет физической адсорбции гидролизированных форм металлов, либо за счет ионного обмена. Низкие коэффициенты разделения и концентрирования (в случае сорбции

гидролизированных форм металлов) приводят к необходимости модифицировать неорганическую основу различными комплексообразующими группами.

В качестве основы для модифицирования чаще всего выбирают кремнеземы. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими неорганическими матрицами, такими как: термическая и химическая стойкость, высокая механическая прочность, ненабухаемость в водных и органических растворителях. Из-за поверхностного расположения функциональных групп сорбенты на основе кремнезёмов характеризуются высокими скоростями установления сорбционного равновесия, что позволяет осуществлять концентрирование микрокомпонентов в динамическом режиме сорбции, и предоставляет легкость элюирования сорбированных элементов.

Помимо выше перечисленных преимуществ, в использование оксида кремния, как подложки при синтезе химически модифицированных сорбентов, существуют и другие достоинства: структурные характеристики кремнезёма можно изменять в широких пределах; кремнезем доступен и относительно дешев; хорошо изучен; силанольные группы обладают очень слабой кислотностью, из-за этого кремнезем практически не проявляет каталитическую активность и, поэтому, прививаемые органические молекулы не подвергаются на нем неконтролируемым превращениям; кремнезем может быть получен в исключительно чистом виде.

Кремнезем – это диоксид кремния во всех его формах: кристаллический, аморфный или гидратированный. Наиболее универсальны аморфные пористые кремнеземы, так как их структурные характеристики (величина поверхности, диаметр и объем пор, размер частиц и их прочность) можно изменять в широком интервале. Аморфный кремнезем имеет следующие разновидности: аэросилы безводные, аморфные частицы кремнезёма, получаемые при высокой температуре; аэросилогели (силохромы) очень чистая и геометрически однородная форма пористого аморфного кремнезёма с удельной поверхностью 70–150 м²/г; силикагели –

сухие гели поликремниевой кислоты (одна из самых важных разновидностей аморфного кремнезема, выпускаемая промышленностью); пористые стекла особая форма аморфного кремнезема [6].

Нековалентно модифицированные сорбенты на неорганической основе.

Нековалентно модифицированные сорбенты получают путем обработки неорганической основы различными реагентами, при этом функциональные группы закрепляются на поверхности за счет нехимических связей (ионных, водородных и т.д.).

В статье [7] рассмотрена поверхностная модификация оксида циркония арсеназо III. Сорбент на основе оксида циркония с ковалентно иммобилизованным арсеназо III получен путем сорбции органического реагента из водных растворов. Оксид циркония извлекает арсеназо III при pH 6 за счет специфических и электростатических взаимодействия между реагентом и диоксидом циркония. Вероятно, модифицирование поверхности оксида циркония арсеназо III сопровождается комплексообразованием матрицы и реагента, оксид циркония в водном растворе образует комплекс с арсеназо III состава $[Me:L] 1:1$. Сорбционная емкость по отношению к H^+ составляет $0,7 \text{ ммоль г}^{-1}$, что определялось путем кислотно-основного титрования. Сорбционная емкость по отношению к арсеназо III составила $0,24 \text{ ммоль/г}$, а коэффициент распределения составляет $2,4 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$, исходя из области Генри. Сорбент стабилен в растворе разбавленных неорганических кислот ($0,05\text{--}2 \text{ М HCl}$) и в растворах с высокой ионной силой (до 1 М NaCl). Авторы предполагают, что полученный сорбент на основе диоксид циркония с ковалентно иммобилизованным арсеназо III может быть использован в качестве катионообменника в ионной хроматографии.

В работе [8] представлено сорбционное концентрирование РЗЭ в виде гидрофобных комплексов на неполярных и малополярных сорбентах. Для извлечения РЗЭ используют неорганические и углеродные матрицы. Исследована сорбция β -дикетонов (ацетилацетона, 1-фенил-3-метил-4-

бензоилпиразол-5-она (ФМБП), теноилтрифторацетона и пивалоилтрифторацетона) на малополярных матрицах (гексадецилсиликагеле, сверхсшитом полистироле (ССПС), поливинилиденфториде Ф2М, активном угле, непористом графитированном углеродном сорбенте ENVI-Carb) из водной и водно-органической среды. По величине коэффициентов распределения при сорбции ФМБП матрицы располагаются следующим образом: $ССПС > SiO_2-C_{16} > ПВФ > ENVI-Carb > БАУ-2$. Несмотря на разную эффективность извлечения реагента, на основе указанных матриц могут быть получены сорбенты с высокой емкостью – от 1 до 8 ммоль/г. Способ получения сорбента оказывает существенное влияние на эффективность сорбента по отношению к РЗЭ и на его свойства, в первую очередь на устойчивость в условиях динамического концентрирования. Установлено, что в выбранных условиях (рН 4) сорбенты, модифицированные реагентом в водных средах, более устойчивы и извлекают лантан(III) с существенно более высокими коэффициентами распределения, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Условия количественного извлечения РЗЭ из морской воды в предложенных системах реагент-сорбент: рН 4, миниколонка 2×10 мм, $v = 4$ мл/мин. Все РЗЭ могут быть количественно извлечены как на модифицированных сорбентах, так и в виде комплексов элемент-реагент на немодифицированных матрицах. Для концентрирования лантана из больших объемов воды (до 500 мл) предложен устойчивый в динамических условиях сорбент на основе ССПС, модифицированный ФМБП. Для концентрирования лантана из малых объемов воды (до 10 мл) могут быть использованы и другие матрицы – гексадецилсиликагель и поливинилиденфторид Ф2М.

В работе [9] изучена мокрая пропитка коммерческого малозатратного диоксида кремния с использованием диэтилентриамина для быстрого процесса улавливания CO_2 после сжигания. Работа представляет собой экономичный и простой способ получения недорогих, но эффективных сорбентов для улавливания CO_2 путем пропитки диэтилентриамина до

недорогого пористого силикагеля. Результаты показали, что недорогой силикагель, пропитанный низкомолекулярным амином, является стабильным и очень хорошо работает при температуре до 130 °С. Сорбент характеризуется быстрой сорбционной кинетикой и может быть регенерирован при низкой температуре, что снижает затраты энергии, используемой для десорбции CO₂. 10 %-ная загрузка амина обеспечивает лучшую пористость, стабильность и максимальную сорбционную способность.

Химически модифицированные сорбенты на неорганической основе.

Кремнеземы с химически привитыми молекулами органических соединений (ХМК) широко применяют в аналитической химии и биохимии. Наиболее подробно изучены и широко используются на практике кремнеземы с привитыми алкильными группами. Чаще всего применимы кремнеземы с длинными алкильными цепями, обычно C₈ и C₁₈, также используют кремнеземы с привитыми более короткими алкильными группами C₄ и C₃, особенно на широкопористых кремнеземах, используемых для анализа биологически важных высокомолекулярных соединений. Кремнеземы с привитыми арильными группами применяют реже, хотя они часто обладают более высокой селективностью, чем кремнеземы с алкильными группами.

В статье [10] исследованы октадецил-модифицированные кремнеземы, полученные иммобилизацией C₁₈-гибридного золя диоксида кремния на коммерческой поверхности диоксида кремния. Октадецил-модифицированные кремнеземы с различными количествами октадецильных групп синтезированы путем негидролитической конденсации C₁₈-гибридного золя диоксида кремния на сфероидальном кремнеземе. В октадецил-модифицированных силикатах представлены весовые процентные доли октадецила в диапазоне от 0,5 до 8,5 мас.%. Увеличение содержания октадецила на поверхности диоксида кремния привело к увеличению порядка

алкильной цепи и шестикратных силоксановых колец. Использование в синтезе высокого содержания кремнезема C_{18} -гибридного кремния привело к образованию пористого гибридного слоя силикагеля на поверхности сфероидального диоксида кремния. Установлено, что структурные и текстурные характеристики октадецил-модифицированных кремнезёмов зависят от количества C_{18} -гибридного слоя диоксида кремния, используемого в синтезе.

В работе [11] изучен мезопористый кремнезём модифицированный полиэтиленмином для одновременного концентрирования $Cd(II)$ и $Ni(II)$ в водных растворах. Сорбент на основе амина, богатый алюминием, был успешно разработан путем прививки разветвленного полиэтиленмина на мезопористый кремнезём. Высокая концентрация аминогрупп (3,18 ммоль/г) в мезопористых кремнезёмах оказалась эффективной при высоких сорбциях $Cd(II)$ и $Ni(II)$ из водных растворов. Максимальные значения сорбционной емкости мезопористого кремнезёма по отношению к $Cd(II)$ (156,0 мг/г) и $Ni(II)$ (139,7 мг/г) превышали другие зарегистрированные аминсодержащие сорбенты. Необходимо контролировать pH и массу сорбента для эффективного концентрирования ионов металлов. При pH 6 и массе сорбента 0,5 г, степень извлечения ионов металлов составляет 75–80 %.

В работе [12] синтезирован новый сорбент путем прививки сульфозетильных групп на наночастицах кремнезёма для достижения селективной сорбции ионов серебра из водного раствора. Исследовано влияние pH, исходной концентрации, времени контакта фаз и мешающих ионов металлов. Оптимальное значение pH 6, максимальная сорбционная емкость сорбента по отношению к $Ag(I)$ составляет 21,9 мг/г, время установления сорбционного равновесия – 60 мин. Сорбционный механизм приписывается образованию гексатомного хелатного комплекса между ионами серебра и сульфогруппами и аминогруппами.

1.2.2 Сорбенты на органической основе

К органическим сорбентам относят полимерные сорбенты природного и синтетического происхождения.

Синтетические органические ионообменники – это продукты поликонденсации и полимеризации неперелых органических соединений, которые содержат кислотные или основные группы.

Наиболее часто используют различные хелатные смолы, которые являются эффективными сорбентами для концентрирования микроэлементов при анализе различных природных и промышленных объектов. На хелатных смолах есть возможность проведения как индивидуального, так и группового концентрирования.

Авторы в работе [13] изучили концентрирование лантана на малополярных сорбентах, модифицированных 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном: гексадецилсиликагеле, сверхсшитом полистироле, поливинилиденфториде Ф2М и активном угле. Были рассчитаны коэффициенты распределения реагента и лантана в динамических условиях. Исследовано вымывание закрепленного реагента с поверхности сорбента. Проведено сравнение извлечения лантана модифицированными и немодифицированными сорбентами: на поверхности модифицированного сорбента ($\text{SiO}_2\text{--C}_{16}$) степень извлечения лантана составила 100 %, а на не модифицированном сорбенте ($\text{SiO}_2\text{--C}_{16}$) степень извлечения составляет 4 %. Возможны количественная сорбция и десорбция лантана из водных растворов на модифицированных гексадецилсиликагеле и сверхсшитом полистироле. Степень извлечения лантана при использовании модифицированного фторопласта составила около 25 %, что связано, с малой удельной поверхности сорбента. Модифицированный углеродный сорбент извлекает лантан на 55 %, но количественно десорбировать лантан с этого сорбента не удалось как 2 М азотной кислотой, так и этанолом, что показывает смешанный механизм извлечения лантана на этом сорбенте.

Наибольшие коэффициенты распределения реагента и лантана достигнуты при использовании сверхсшитого полистирола. При десорбции лантана 2 М азотной кислотой не было обнаружено существенного вымывания закрепленного реагента с поверхности сорбента.

Одной из разновидностей сорбентов на органической основе являются сорбенты на основе растительных материалов – биосорбенты. Сорбенты, получаемые из разных видов растительного сырья. К данным сорбентам также иногда относят активированные угли. Биосорбенты обладают рядом преимуществ таких как: использование местного сырья в регионах производства фитосорбентов; отсутствие ограничений по сырью, низкая себестоимость; низкая зольность при сжигании (3–4 %) высокая сорбционная способность.

Помимо растительной основы могут использоваться сорбенты животного происхождения. Такие как хитин-хитозановые сорбенты и их модификации, а также сорбенты из биомасс микроорганизмов. Они характеризуются высокой сорбционной емкостью и относительной дешевизной исходного сырья. Но они обладают и рядом недостатков: использование при переработке сырья больших количеств канцерогенных, агрессивных и ядовитых веществ; сезонность сырья; зависимость от природных условий при добыче крабов; широкомасштабное производство сорбентов создает серьезные проблемы утилизации высокотоксичных отходов производства.

В работе [14] изучена эффективность сорбента, полученного методами нековалентной иммобилизации β -дикетонных, на низких полярных матрицах по отношению к извлечению редкоземельных элементов (РЗЭ). Сделаны выводы, что сорбент на основе полистирола, содержащие количества реагентов (1-фенил-3-метил-4-бензилпиптазол-5) 1–8 ммоль/г могут быть получены с помощью сорбции реагентов на низкие полярные матрицы из водных и водно-органических растворов, а значение максимальной емкости сорбента коррелирует с удельной поверхностью матрицы. Данный сорбент

получен путем пропитки матрицы с реагентом. Установлено, что при выбранных условиях (рН 2–4,5), сорбент, модифицированный путем извлечения реагента из водных растворов являются стабильными и с высокой степенью извлечения лантана (98–100 %). Десорбция осуществлялась 1–2 М HNO_3 . Сорбент на основе полистирола, модифицированный 1-фенил-3-метил-4-бензилпразол-5 стабилен в динамических условиях.

Природные немодифицированные сорбенты – сорбенты не подвергавшиеся специальной химической обработке, только промывке растворителями, сушке при разных температурах и механической обработке.

Ковалентно модифицированные сорбенты – сорбенты полученные путем химических взаимодействий реакционноспособных гидроксильных групп, находящиеся в матрице или предварительно введенные в ее состав, с мономерными органическими соединениями, содержащие ионообменные или комплексообразующие группы.

В работе [15] исследованы сорбенты на основе фосфорилподандов для селективного извлечения редкоземельных элементов. С целью определения оптимальных условий разделения РЗЭ изучено влияние концентрации HNO_3 в элюенте на значения динамических коэффициентов распределения (K_d) и на эффективность разделения La(III), Nd(III) и Sm(III) сорбентом импрегнированного типа, содержащим 33 % этильных заместителей в бензольное кольцо (соединения IX). Значения K_d La(III), Nd(III) и Sm(III) убывает с повышением концентрации HNO_3 и возрастает с повышением порядкового номера в последовательности La(III)<Nd(III)<Sm(III). Наилучшее разделение РЗЭ достигается при элюировании колонки, заполненной сорбентом, 0,08 М HNO_3 . При этом коэффициенты разделения пар Nd(III)/La(III) и Sm(III)/Nd(III) в данных условиях составляют 2,46 и 2,25, соответственно, что достаточно для практически количественного разделения этих РЗЭ. Наилучшее разделение РЗЭ достигается на сорбенте, импрегнированном 1,5-бис[(2-оксиэтоксифосфорил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентаном, при этом в качестве носителя использовали сополимер

стирола с дивинилбензолом, разработанный сорбент по эффективности разделения РЗЭ значительно превосходит существующие аналоги.

В работе [16] для концентрирования РЗЭ были использованы биосорбенты, такие как, водоросли, грибы, бактерии, кожура грейпфрута, цедра мандарина. Количественная сорбция РЗЭ морскими бурыми водорослями происходит при рН 4–5, при данном значении рН лантаниды находятся в степени окисления 3+ и взаимодействуют с отрицательно заряженными карбоксилатными группами, содержащихся в бурых водорослях. При $\text{pH} < 4$ карбоксилатные группы – протонированны, при $\text{pH} > 5$ начнут лантаноиды гидролизуются в виде гидроксидов, в результате чего сорбция РЗЭ бурыми водорослями в этих условиях не наблюдается. Благодаря такому влиянию, возможно легко десорбировать лантаноиды раствором разбавленной хлороводородной кислоты. Из-за трехвалентного характера лантаноидов сорбция биосорбентами происходит через механизм ионного обмена.

В работе [17] синтезированы новые и высокоэффективные сорбенты на основе двуокиси кремния сополимер дикарбоксилата для концентрирования РЗЭ, и на основе поли-диметанонафталина. Данные сорбенты получены путем полимеризации метатезиса с раскрытием кольца. Оба типа сорбентов обладают стабильным рН, являются гидрофильными и поэтому легко смачиваются только водой. Оптимальный диапазон рН для извлечения РЗЭ данным сорбентом составляет 3–5,5. Максимальная степень извлечения РЗЭ полученными сорбентами составляет ~ 97 %.

1.3 Сорбционное концентрирование в динамическом режиме

Осуществлять процесс сорбционного концентрирования можно различными способами (статическим и динамическим). Наиболее распространенным режимом является – динамический. Такой вариант используют при разделении и концентрировании микрокомпонентов, свойства, которых близки.

При динамической сорбции через слой сорбента пропускается, поглощаемая подвижная жидкая или газообразная фаза. Сорбция реализуется в установках с псевдоожиженным слоем и фильтрах разного типа.

При этом типе процесса концентрирование микрокомпонента происходит до тех пор, пока его концентрация в растворе после слоя сорбента не превышает определенный пороговый уровень, это показывает о превышении емкости сорбента и называется «проскоком».

Емкость сорбента называется динамической обменной емкостью (ДООЕ). При динамическом концентрировании используют понятие ДООЕ. При превышении ДООЕ сорбент необходимо заменить или регенерировать.

В зависимости от способа регенерации можно выделить два варианта динамического концентрирования. Первый – прямоточный, когда поток раствора и при регенерации, и при сорбции идет в одном направлении, второй – противоточный, когда поток раствора для регенерации сорбента, направлен противоположно раствору для сорбции. Во второй процессе частицы сорбента внизу колонки не контактируют с высококонцентрированным элюатом, поэтому противоточный режим регенерации требует меньшего количества десорбента и элюат получается более концентрированным, поэтому этот вариант более эффективен в использовании.

Динамическая активность сорбента определяется, либо как время от начала пропускания поглощаемого вещества до его проскока, то есть выхода за слой сорбента, либо как предельное количество вещества, поглощенной на

единицу объема или массы сорбента до момента проскока поглощаемого вещества через слой сорбента.

В реальных условиях сорбционные процессы протекают по динамическому типу, так как это более приемлемо для автоматизации производственного процесса и его непрерывности [18].

Сочетание предварительного сорбционного концентрирования с последующими атомно-спектроскопическими и масс-спектрометрическими методами позволяет снижать пределы обнаружения элементов.

В работе [19] изучено определение низких концентраций цветных и тяжелых металлов динамическим концентрированием, с использованием кремнезема нековалентно модифицированного ПГМГ и арсеназо I. Разработан и изучен сорбент на основе кремнезема, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином и арсеназо I. Изучены условия иммобилизации арсеназо I на поверхности аминированного кремнезема: оптимальное время уравнивания составляло 10 мин, максимальная степень извлечения арсеназо I достигается при pH 4–7. Была изучена стабильность сорбента в высокосолёных и слабокислых растворах, сорбент устойчив при обработке разбавленными растворами HNO_3 и NaCl до концентрации 10 г/л. Максимальная степень извлечения Al(III) , Ca(II) , Cd(II) , Co(II) , Cu(II) , Fe(II) , Fe(III) , Mg(II) , Ni(II) , Pb(II) и Sr(II) находятся в диапазоне pH 5–7. В динамическом режиме ионы металлов десорбируются с поверхности сорбента 1 М HNO_3 , степень десорбции составила 99 %.

В работе [20] рассмотрен метод сорбционного концентрирования лантаноидов в процессе сернокислотной переработки фосфогипса. В качестве сорбента использован сильнокислотный катионит марки КУ-2. Исследовано влияние времени контакта, кислотности и соотношения фаз на процесс ионного обмена. Установлено, что сорбцию из технологических растворов при pH 0,5 оптимально проводить в течение 1,5–2 ч при соотношении Ж:Т не более 5:1. В указанных условиях степень извлечения РЗМ составляет 77,9 %. Кислотность среды влияет на селективность сорбции: увеличение

концентрации H_2SO_4 от 0,25 М до 0,75 М приводит к снижению селективности по отношению к РЗМ и повышению степени извлечения железа и кальция. Степень извлечения РЗМ из сульфатных растворов ионитами обратно пропорциональна соотношению количеств раствора и ионита, время наступления сорбционного равновесия зависит от состава системы. При сорбционном извлечении РЗМ в процессе сернокислотной переработки фосфогипса в присутствии катионита КУ-2 извлечение по сумме РЗМ и иттрию составляет 80 и 85 % соответственно.

В работе [21] разработана методика определения РЗЭ в образцах горных пород на основе предварительного сорбционного концентрирования сорбентом Pol-DETATA (диэтилен-3-амин-тетрацетат) с последующим МС-ИСП определением с проточно-инжекционной системой. Метод может быть использован для определения РЗЭ в растворах после сплавления горных пород с метаборатом лития. Максимальная степень извлечения РЗЭ данным сорбентом достигается при pH 5. Установлено, что максимальный объем элюата впрыскиваемого в поток – 50 мл, при больших объемах увеличивается риск коррозии оборудования. Точность разработанной методики подтверждена анализом стандартных образцов горных пород. Разработанная методика работает быстрее, требует меньше реагентов и обеспечивает более низкие пределы обнаружения, в отличие от методов используются для предварительного концентрирования РЗЭ.

1.4 Масс-спектрометрическое с ИСП определение РЗЭ

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) – это разновидность масс-спектрометрического анализа, отличается высокой чувствительностью и способностью определять ряд металлов и нескольких неметаллов при концентрации до 10^{-10} %. Метод основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования.

Индуктивно-связанная плазма (ИСП), где плазма – ионизированный газ, содержащий большие концентрации электронов и ионов, что делает его электропроводным. Плазма создается в горелке за счет поглощения рабочим газом (аргоном), высокочастотного (ВЧ) электромагнитного излучения от индуктора, присоединенного к ВЧ-генератору. Горелка изготовлена из тугоплавкого материала – кварца. Через один из газовых штуцеров в пространство между корпусом и центральной трубкой (инжектором) горелки подается плазмообразующий газ [22].

Ионы из плазмы попадают в масс-спектрометр, обычно квадрупольный. Ионы разделяются на основании отношения массы к заряду, и детектор получает сигнал, пропорциональный концентрации частиц с таким соотношением. Концентрация может быть определена путём градуировки с использованием элементных стандартов. ИСП-МС также позволяет количественно определять изотопный состав [23].

В спектрометрии ИСП поддерживается в горелке, которая состоит из трех концентрических трубок, изготовленных из кварца. Конец горелки расположен внутри катушки индуктивности, через которую протекает радиочастотный электрический ток. Между двумя внешними трубами продувается поток аргона. Для появления в потоке газа свободных электронов на короткое время пропускается электрическая искра. Эти электроны взаимодействуют с радиочастотным магнитным полем катушки, ускоряются то в одном, то в другом направлении, зависящем от направления поля. Ускоренные электроны сталкиваются с атомами аргона.

Образовавшийся электрон ускоряется в переменчивом магнитном поле. Процесс продолжается до тех пор, пока число вновь образовавшихся электронов не компенсируется рекомбинацией электронов с ионами аргона (атомами, от которых уже оторвался электрон). В результате образуется среда, преимущественно состоящая из атомов аргона с довольно небольшим содержанием свободных электронов и ионов аргона. Температура плазмы довольно велика и достигает 10000 К.

В квадрупольном масс-спектрометре разделение масс происходит из-за образованию ионов в результате электронного удара либо путем химической ионизации и разделяются в системе, состоящей из четырех немагнитных стержней, представляющих собой собственно масс-фильтр. Между этими четырьмя стержнями создается электрическое переменное поле высокой частоты с наложенным постоянным полем. Когда ионы поступают в электрическое поле, они вступают с ним во взаимодействие и совершают колебательное движение, амплитуда которого возрастает по мере уменьшения массы, так что легкие ионы покидают область масс-фильтра и не попадают в зону детектора. Тяжелые же ионы, удерживаемые полем высокой частоты, под действием постоянного выталкивающего поля, направленного перпендикулярно стержням, выталкиваются из области разделения. Только ионы с определенным отношением m/e движутся по устойчивым траекториям и переходят в детектор. Таким образом, в результате изменения электрического поля обеспечивается разделение и детектирование ионов разных масс. Квадрупольные масс-спектрометры позволяют проводить быстрые изменения масс-спектров. Возможна регистрация спектров за десятые доли секунды. Возможность переключения на определенные массы. Квадрупольный масс-спектрометр работает при низком напряжении, ему достаточно всего 20 В. Благодаря этому возможны более высокие давления в источнике ионов, а значит, доступны способы химической ионизации.

Масс-спектрометрический анализ для определения характеристик веществ давно и успешно применяется в аналитической химии. На данный

момент масс-спектрометрия получила широкое признание и считается одним из наиболее эффективных способов абсолютного измерения молекулярной массы, который отличается высокой чувствительностью и большой информативностью спектров. Наряду с ядерной магнитно-резонансной спектроскопией (ЯМР) и инфракрасной (ИК)-спектроскопией. Разные ионы, генерируемые в плазме, разделяются в магнитном поле в зависимости от отношения m/e , где m – масса, e – заряд иона, и подаются на приемник. В итоге получают масс-спектр.

По величине m/e определяют массу иона, а по интенсивности соответствующего сигнала судят о концентрации ионов. Использование масс-спектрометрии весьма многообразно. Она находит применение не только в органической аналитике, но также и в неорганической химии, в биологии, физике и других науках [24].

В работе [25] была разработана аналитическая методика для количественной оценки десяти редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho и Tm), в алюминате гадолиния ($GdAlO_3$) с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

В работе [26] было проведено концентрирование РЗЭ, с последующим масс-спектрометрическим с ИСП определением. Пределы обнаружения составляют от 0,040 до 0,251 пг/мл для РЗЭ в искусственной морской воде.

В работе [27] исследовано определение редкоземельных элементов в морской воде с помощью масс-спектрометра с ИСП после предварительного концентрирования с сополимерной смолой, содержащей полиаминополикарбоновые кислотные группы. Максимальная степень извлечения достигается за 6 мин при пропускании 10 мл морской воды, пределы обнаружения для РЗЭ составили от 0,005 пг/мл до 1,09 пг/мл. Правильность методике подтверждена анализом стандартных образцов морской воды NASS-5.

В работе [28] изучено определение ультроколичеств редкоземельных элементов в высокосолевых подземных водах с использованием

предварительного совместного осаждения с гидроксидом железа(III) и последующим МС-ИСП определением. Совместное осаждение с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ позволяет эффективно отделять РЗЭ от сопутствующих элементов (К, Na, Са и Mg). Концентрирование РЗЭ происходит в 15 раз, при этом удаляется более 93 % матричных элементов. Использование метода онлайн-аэрозольного разбавления привело к уменьшению остаточных матричных эффектов и уменьшению масс-спектральных помех от оксидных ионов (т.е. Ва и легких РЗЭ-оксидов) до 10 раз. Пределы обнаружения метода составили от 0,05 нг для Lu, до 0,6 нг для Nd. Результаты анализа природных образцов воды показали, что метод перспективен для определения ультраследовых количеств РЗЭ в образцах соленой воды.

2 Методическая часть

2.1 Приборы, реактивы, посуда

пластиковые пробирки с закручивающейся крышкой емкостью 15, 50 мл;

мерные колбы емкостью 100 мл;

стаканы ХС - 250 В, ХС - 500 В;

микродозаторы 100, 1000, 5000 мкл;

стеклянные пипетки 1, 5, 10 мл;

керамические лодочки;

вода деионизированная;

дезинфицирующая

субстанция

БИОПАГ-Д

(полигексаметиленгуанидин гидрохлорид); х.ч;

HNO_3 конц., ос.ч;

NaOH ; чда; ГОСТ 4328-77; Реахим;

HCl ; конц; ос.ч;

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; х.ч; ТУ 6-09-4676-78; Новосибирский завод редких металлов;

Sm_2O_3 (99,9 %); марка «СмО-Л»; п/я М-5998;

Gd_2O_3 (99,9 %); марка «ГдО-Л»; п/я М-5998;

Ho_2O_3 (99,9 %); марка «ГоО-Л»; п/я М-5998;

Er_2O_3 (99,9 %); марка «ЭрО-И»; изготовитель: КГМК;

Nd_2O_3 (99,9 %); марка «НеО-Е»; п/я М-5998;

арсеназо III чда; ТУ 6-094151-75; Реахим;

бромфеноловый синий; чда; ТУ 6-09-3719-83;

силикагель силохром С-120; Ставропольский завод химреактивов и люминофоров;

гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , «чда»;

NH_4Cl , «х.ч.»;

масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP-MS, XSeries II, Thermo Fisher, США;

иономер SevenMulti; METTLER TOLEDO, Швеция;

аналитические весы XP 205 DR; METTLER TOLEDO, Швеция;

перистальтический насос Masaterflex L/S, Cole-Parmer Instrument Company, США;

сушильный шкаф SNOL 58/350; Эстония;

муфельная печь СНОЛ 6/10-В (ООО "ТЕХНОТЕРМ", г. Истра, Московская обл., Россия);

программируемая двухкамерная печь ПДП-Lab, Томьаналит; Россия;

спектрофотометр Lambda 35, Perkin Elmer, США.

2.2 Методика приготовления растворов

Исходный раствор La(III) с концентрацией 1000 мг/мл готовили растворением точной навески коммерческого препарата $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.» в 0,1 М HNO_3 .

Исходные растворы редкоземельных металлов Nd(III), Sm(III), Gd(III), Ho(III) и Er(III) (25 мг/мл) готовили растворением точной навески оксидов металлов хлороводородной кислоте.

Растворы с меньшими концентрациями металлов готовили разбавлением исходных раствором азотной кислоты соответствующих концентраций.

Раствор реагента 2,7-бис-[(2-арсонофенил)азо]-1,8-дигидрокси-3,6-нафталиндисульфокислоты (арсеназо III) в виде натриевой соли готовили растворением точной навески в деионизованной воде. Растворы полигексаметиленгуанидин хлорида (ПГМГ) готовили растворением навесок в деионизованной воде.

В данной работе использовали концентрированные кислоты («ос.ч.»): хлороводородную, азотную. Растворы кислот с меньшей концентрацией

готовили разбавлением концентрированных кислот деионизованной водой. Для создания необходимых значений pH растворов использовали водный раствор гидроксида натрия, аммиачный и гидрокарбонатный буферные растворы.

2.3. Методика концентрирования арсеназо III кремнеземом, модифицированным ПГМГ

Закономерности концентрирования арсеназо III кремнеземом, модифицированным ПГМГ, исследовали в статическом режиме сорбции по распределению арсеназо III между водной фазой и поверхностью сорбента.

В ряд мерных пробирок емкостью 15 мл вводили раствор арсеназо III, добавляли конц. HCl или NaOH для создания необходимой кислотности, добавляли воду до общего объема 10 мл, вносили 0,1 г сорбента и встряхивали в течение 1–60 мин в зависимости от поставленной задачи. Степень извлечения арсеназо III определяли по анализу водной фазы до и после сорбции спектрофотометрическим методом.

Аликвоту раствора арсеназо III до и после сорбции помещали в кварцевую кювету ($l = 10$ мм) и определяли его оптическую плотность по характеристичным полосам поглощения на спектрофотометре, максимум светопоглощения в водном растворе у арсеназо III 540 нм.

2.4 Методика синтеза кремнезема, нековалентно модифицированного ПГМГ и арсеназо III

Для получения сорбента в качестве основы использовали кремнезем марки Силохром С-120. Поверхность кремнезема предварительно активировали раствором NaOH (pH 9) при перемешивании в стеклянном стакане в течение 2 ч, промывали деионизированной водой до pH 6–7. Активированный кремнезем (10 г) модифицировали 0,1 %-ным раствором

ПГМГ, добавляя 50 мл раствора при помощи перистальтического насоса со скоростью 2 мл/мин при постоянном перемешивании. Модифицированный сорбент промывали деионизированной водой до отрицательной реакции промывных вод с бромфеноловым синим. Полученный сорбент (SiO_2 -ПГМГ) высушивали при температуре 40 в сушильном шкафу. К модифицированному сорбенту с помощью перистальтического насоса добавили 100 мл 0,1 %-ного раствора арсеназо III, при постоянном перемешивании. Полученный сорбент (SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III) промывали деионизированной водой для удаления избытка реагента. Сорбент высушивали на воздухе в течение 24 ч.

Схема сорбента представлена на рисунке 2.

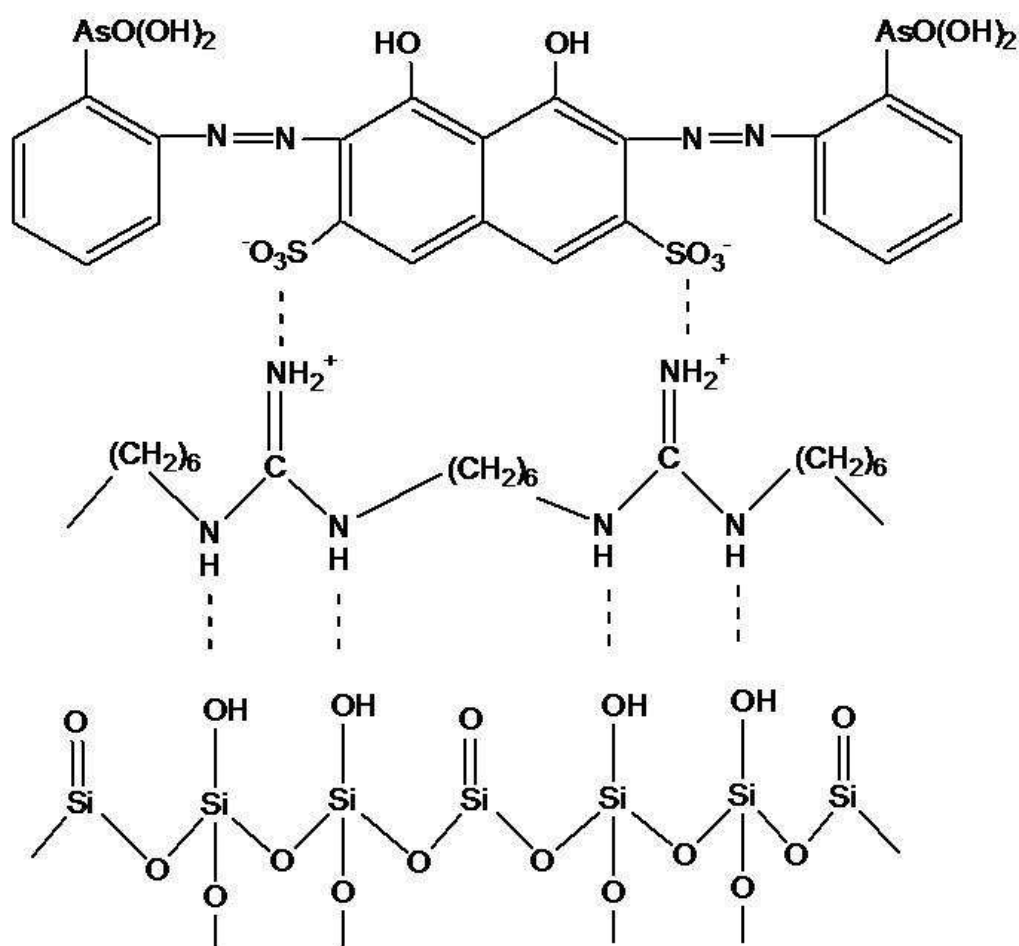


Рисунок 2 – Схема сорбента на основе кремнезема, нековалентно модифицированного ПГМГ и арсеназо III

2.5 Методика динамического концентрирования и десорбции РЗЭ с использованием кремнезема, модифицированного арсеназо III

Стеклянные колонки диаметром 0,3 см заполняли сорбентом массой 0,1 г. Для кондиционирования сорбента через колонку, заполненную SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III, пропускали 10 мл слабокислого раствора, не содержащего ионы металлов, со скоростью 1–10 мл/мин при помощи перистальтического насоса. Затем через колонку пропускали 10–100 мл раствора, содержащего ионы РЗЭ, при pH 4–7 с той же скоростью, что и при кондиционировании.

Десорбцию РЗЭ проводили 0,1–2 М растворами неорганических кислот (HCl , HNO_3) при пропускании 5–10 мл раствора через колонку со скоростью 1 мл/мин.

Концентрацию металлов в растворе до и после сорбции определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой МС-ИСП XSeries II (Thermo Fisher, США). Условия определения элементов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры работы МС-ИСП XSeries II при определении содержания металлов в растворах

Параметры	Значения
Мощность плазмы	1400 Вт
Распылительный поток аргона	13 л/мин
Вспомогательный поток аргона	0,6 л/мин
Интенсивность распыления потока	0,82 л/мин
Скорость прокачивания насоса	33 об/мин
Число единичных измерений	30
Время успокоения насоса	6 с
Число реплик	3

Продолжение таблицы 1

Наименование элемента	Массовое число
La	139
Nd	143, 145, 146
Sm	147, 149, 152
Gd	156, 157, 158
Ho	165
Er	166

2.6 Пробоподготовка лигнита

Пробоподготовка лигнита состояла из двух этапов.

Озоление. Фарфоровые лодочки прокаливали в муфельном шкафу при температуре 560 °С и доводили до постоянной массы. Лодочки с точными навесками лигнита (0,1000–0,2000 г) помещали в муфельную печь и повышали температуру в течение 1,5 ч до 560 °С, а затем выдерживали в течение 2 ч при температуре 560 °С в печи с приоткрытой дверью.

Разложение зольного остатка. Озоленный лигнит переносили в стеклоуглеродные стаканы и приливали 10 мл конц. ортофосфорной и 5 мл конц. азотной кислот. Закрывали часовым стеклом, и упаривали до сиропообразного остатка на электрической плите при температуре 120–130 °С.

После разложения раствор переносили в стеклянную колбу объемом 100 мл и доводили объем деионизированной водой.

3 Экспериментальная часть

3.1 Условия закрепления арсеназо III на аминированной поверхности кремнезема

Исследовали влияние pH растворов, времени контакта фаз и концентрации арсеназо III для установления оптимальных условий закрепления арсеназо III на кремнеземе, модифицированном ПГМГ.

3.1.1 Влияние времени контакта фаз на степень извлечения арсеназо III SiO₂-ПГМГ

В мерные пластиковые пробирки вносили 0,1 г кремнезема, модифицированного ПГМГ, приливали 10 мл раствора арсеназо III (pH 4) и встряхивали в течение 1–30 мин.

Как видно из рисунка 3 время установления сорбционного равновесия арсеназо III не превышает 5 мин.

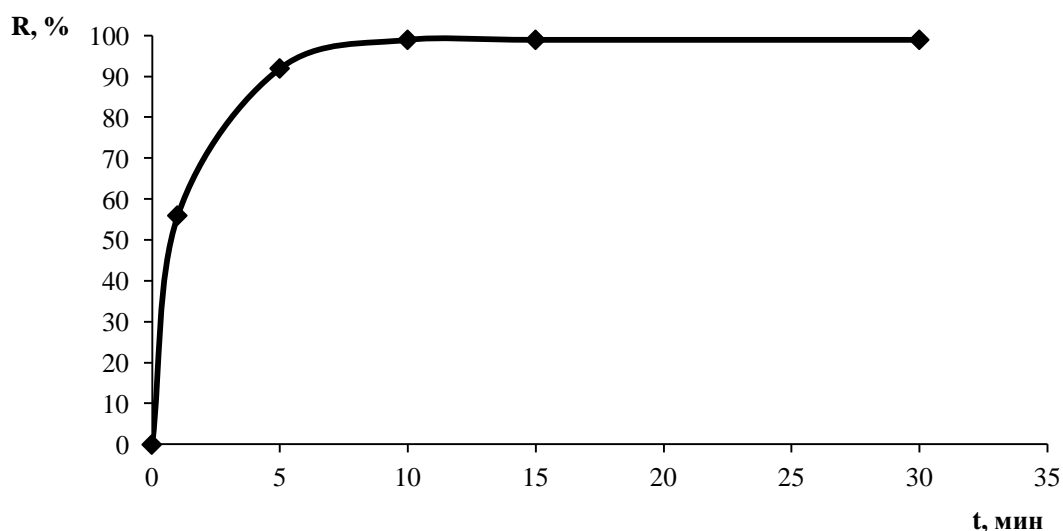


Рисунок 3 – Влияние времени контакта фаз на степень извлечения арсеназо III аминированной поверхностью кремнезема

$$C_{\text{ПГМГ}} = 1 \text{ г/л}; C_{\text{арсеназо III}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}; m_c = 0,1 \text{ г}; \text{pH } 4$$

3.1.2 Влияние pH растворов на степень извлечения арсеназо III SiO₂-ПГМГ

В мерные пластиковые пробирки вносили 0,1 г кремнезема, модифицированного ПГМГ, приливали 10 мл раствора арсеназо III при pH 2–7,5 и встряхивали в течение 5 мин.

Максимальная степень извлечения (99 %) арсеназо III SiO₂-ПГМГ достигается в диапазоне pH 3–7 (рис. 4). При pH < 3 и pH > 7 происходит снижение степени извлечения арсеназо III.

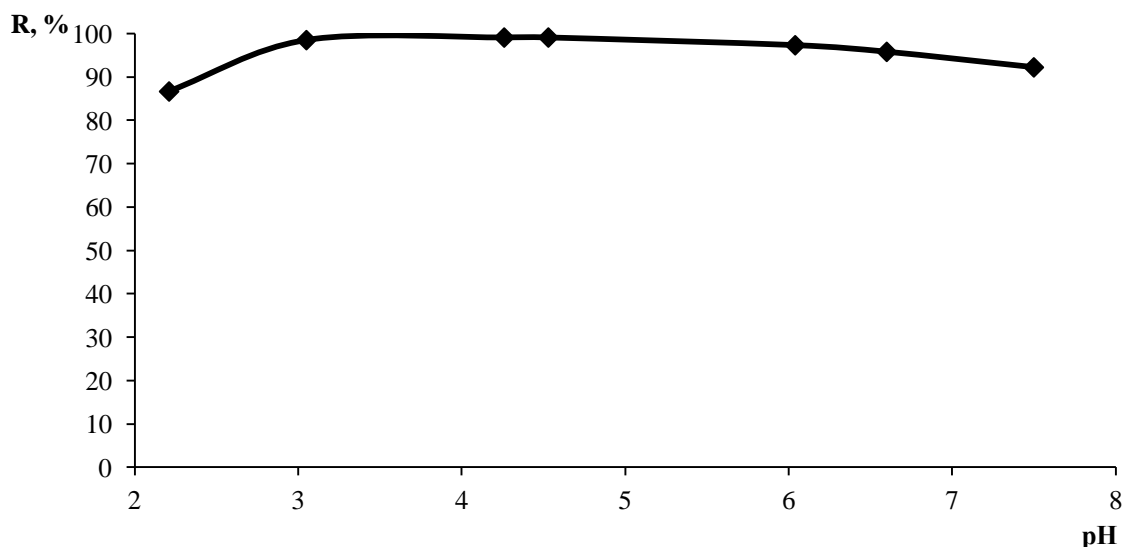


Рисунок 4 – Влияние pH растворов на степень извлечения арсеназо III аминированной поверхностью кремнезёмов

$$C_{\text{ПГМГ}} = 1 \text{ г/л}; C_{\text{арсеназо III}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}; m_c = 0,1 \text{ г}; t = 10 \text{ мин}$$

Снижение степени извлечения арсеназо III при pH < 3, вероятно, связано с протонированием сульфогрупп реагента и невозможностью его закрепления за счет электростатического взаимодействия с аминированной поверхности ПГМГ. При pH > 7 сульфогруппы полностью депротонированы, что должно приводить к максимальной степени извлечения (99 %) арсеназо III, но происходит снижение

степени извлечения, что, вероятнее, связано с увеличением ионной силы раствора, за счет добавления раствора NaOH.

3.1.3 Влияние концентрации арсеназо III на степень извлечения SiO₂-ПГМГ

Для установления сорбционной емкости SiO₂-ПГМГ по отношению к арсеназо III строили изотерму сорбции (рис. 5). С этой целью в ряд мерных пробирок вносили 0,1 г кремнезема, модифицированного ПГМГ, приливали 10 мл раствора арсеназо III с концентрацией 0,1–80 ммоль/л при pH 4 и встряхивали в течении 5 мин.

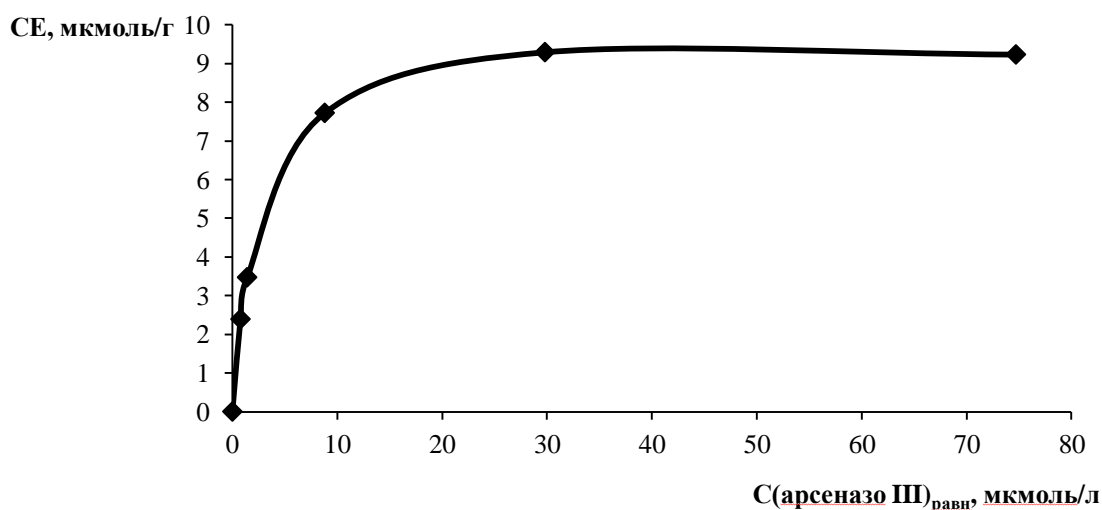


Рисунок 5 – Изотерма сорбции арсеназо III на поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ

$$C_{\text{ПГМГ}} = 1 \text{ г/л}; m_c = 0,1 \text{ г}; t = 10 \text{ мин}; \text{pH } 4$$

Как видно из данного рисунка полученная изотерма относится к L-типу, а сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ по отношению к арсеназо III составляет 10 мкмоль/г.

На основе полученных оптимальных условий извлечения арсеназо III SiO_2 -ПГМГ проводили синтез кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и арсеназо III, по методике указанной в разделе 2.4.

3.2 Условия динамического сорбционного концентрирования и десорбции лантана(III) с поверхности SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III

Динамическое сорбционное концентрирование позволяет достигать большей степени извлечения ионов металлов, по сравнению со статическим режимом концентрирования, что связано с тем, что в динамическом режиме – сорбент в колонке неподвижен и раствор контактирует не со всей массой сорбента сразу, а постепенно с каждым слоем.

В динамическом режиме концентрирования важную роль играет не только pH исследуемых растворов и исходная концентрация микрокомпонента, но и скорость пропускания исследуемого раствора через колонку, заполненную сорбентом.

Поскольку химические свойства лантаноидов похожи, то исследование влияния кислотности среды, скорости пропускания и концентрации раствора исследовали только по отношению к лантану(III).

3.2.1 Влияние скорости пропускания раствора, через колонку, заполненную SiO_2 -ПГМГ- арсеназо III на степень извлечения La(III)

Для установления оптимальной скорости пропускания раствора через колонку заполненную сорбентом, с помощью перистальтического насоса, прокачивали растворы, содержащие лантан со скоростью от 1 до 3 мл/мин. Как видно из рисунка 6 при увеличении скорости пропускания раствора через колонку, заполненную SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III, более 2 мл/мин степень

извлечения лантана(III) уменьшается и концентрация La(III) в растворе после сорбции увеличивается.

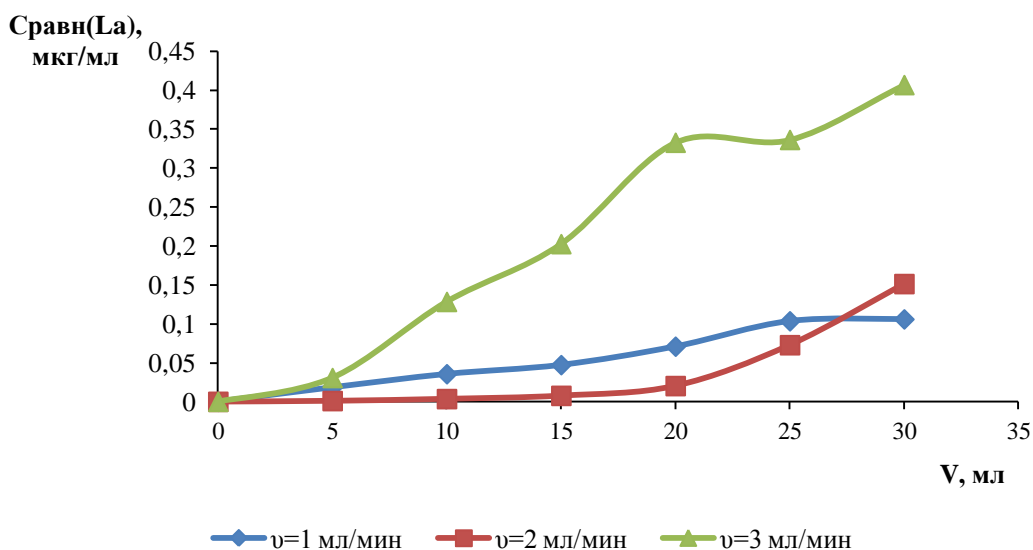


Рисунок 6 – Влияние скорости пропускания раствора через колонку, заполненную SiO₂-ПГМГ-арсеназо III, на концентрирование лантана(III)

$$C_{La} = 3 \text{ мкг/мл}; m_c = 0,1 \text{ г}; \text{pH } 6$$

Таким образом, оптимальная скорость пропускания раствора, содержащего La(III), через колонку, заполненную SiO₂-ПГМГ-арсеназо III, составляет 2 мл/мин.

3.2.2 Влияние кислотности среды раствора, на степень извлечения La(III) сорбентом SiO₂-ПГМГ-арсеназо III

Из литературных источников [1] известно, что La(III) образует окрашенные комплексы с арсеназо III при pH 3. Поэтому для исследования влияния pH растворов на степень извлечения La(III) SiO₂-ПГМГ-арсеназо III были выбраны растворы с pH 2–6.

Через колонку, заполненную SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III, прокачивали 10 мл раствора, содержащего La(III) , со скоростью 2 мл/мин и pH раствора 2, 4, 6.

Из результатов, приведенных в таблице 2, видно, что уже при pH 4, наблюдается количественное извлечение (99 %) La(III) кремнеземом, нековалентно модифицированным ПГМГ и арсеназо III.

Таблица 2 – Влияние кислотности среды на степень извлечения лантана(III)

$C(\text{La}) = 0,05$ мкг/мл; $m_c = 0,1$ г; $v = 2$ мл/мин

pH	R(La), %
2	88,4
4	99,5
6	99,7

3.2.3 Влияние концентрации неорганических кислот, на степень десорбции La(III) с SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III

Определении РЗЭ в реальных образцах после сорбционного концентрирования проводится масс-спектрометрическим с ИСП методом, поэтому важную роль играет количественная десорбция ионов с поверхности сорбента.

С целью выбора десорбирующего раствора и его концентрации через колонку, заполненную SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III с сорбированным La(III) , пропускали 10 мл раствора неорганической кислоты (HNO_3 или HCl) с концентрацией 0,5–2 М со скоростью 1 мл/мин.

Как видно из таблицы 3 La(III) количественно (99 %) десорбируется с поверхности сорбента 1–2 М растворами HCl и HNO_3 .

Таблица 3 – Влияние концентрации HCl и HNO₃ на степень десорбции лантана(III)

$m_c = 0,1$ г; $V_{\text{элюента}} = 10$ мл; $v = 1$ мл/мин

C, моль/л	R _{десорб} (La), %
0,5M HNO ₃	85,7
1 M HNO ₃	99,9
2 M HNO ₃	99,9
0,5 M HCl	83,8
1 M HCl	99,9
2 M HCl	99,9

Количественная десорбция лантана(III) с поверхности сорбента происходит за счет того, что в растворах разбавленных кислот 1–2 М сульфогруппы арсеназо III становятся протонированными и с поверхности сорбента десорбируется комплекс La(III) с арсеназо III.

3.3 Динамическая емкость SiO₂-ПГМГ-арсеназо III по отношению к La(III)

Определяли динамическую емкость (ДЕ) SiO₂-ПГМГ-арсеназо III по отношению к La(III) (рис.7). С этой целью через колонку заполненную сорбентом пропускали 40 мл раствора La(III) с концентрацией 9,5 мкг/мл со скоростью 2 мл/мин. Для анализа отбирали растворы после сорбции объемом 5 мл.

Сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ-арсеназо III по отношению к лантану(III) определяли по появлению «проскока» на графике (рис.7). ДЕ по отношению к La(III) составляет 10 мкмоль/г.

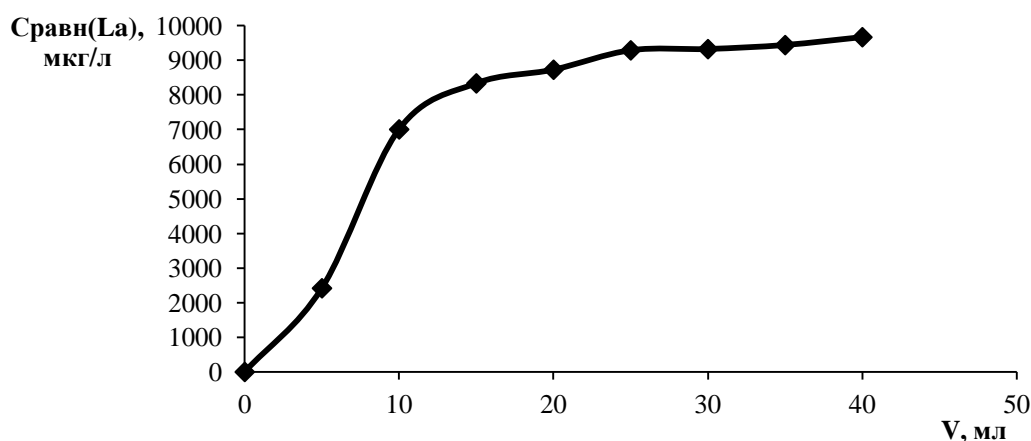


Рисунок 7 – Динамическая емкость SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III по отношению к La(III)

$$C(\text{La}) = 9,5 \text{ мкг/мл}; m_c = 0,1 \text{ г}; v = 2 \text{ мл/мин}; \text{pH } 6$$

Сопоставление сорбционной емкости SiO_2 -ПГМГ по арсеназо III и SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III по лантану(III) позволяет сделать вывод о составе комплекса Me:L на поверхности сорбента как 1:1. Комплексы аналогичного состава образуются в растворе [1].

3.4 Групповое концентрирование редкоземельных элементов SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III

Проводили групповое концентрирование РЗЭ (La(III) ; Nd(III) ; Sm(III) ; Gd(III) ; Ho(III) ; Er(III)) с использованием кремнезема, модифицированного арсеназо III, в динамическом режиме (рис.8).

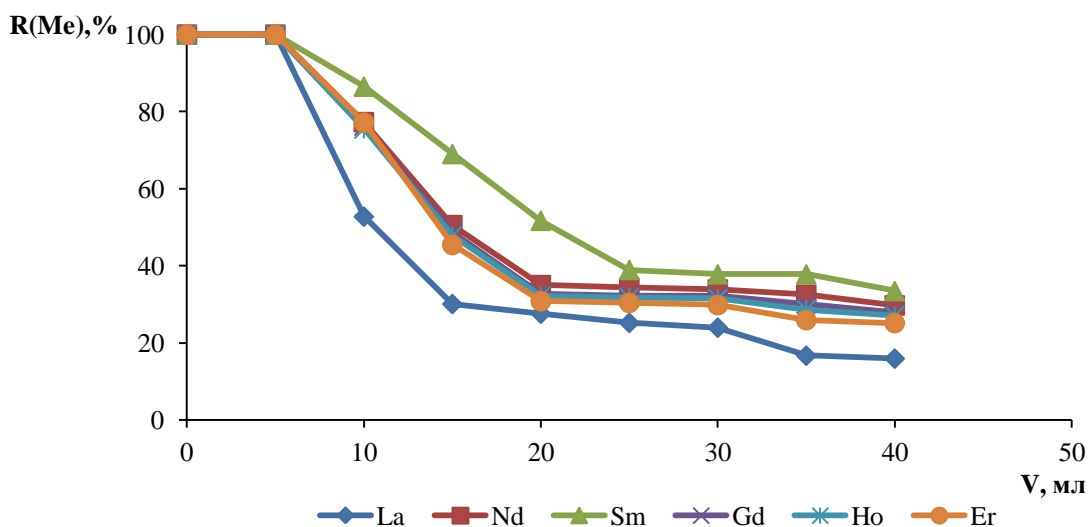


Рисунок 8 – Влияния объема пропускаемого раствора на степень извлечения

РЗЭ SiO₂-ПГМГ-арсеназо III

$C(Me) = 3$ мкг/мл; $m_c = 0,1$ г; $v = 1$ мл/мин; pH 6

Степень извлечения La при превышении динамической сорбционной емкости сорбента резко падает по сравнению с остальными редкоземельными элементами, это связано с тем, что константы устойчивости La и арсеназо III наименьшие по сравнению с остальными исследованными элементами, а для Sm степень извлечения больше, поскольку Sm образует с арсеназо III одни из наиболее устойчивых комплексов.

3.5 Сорбционно-масс-спектрометрическое с ИСП определение редкоземельных элементов в лигнитах, с использованием SiO₂-ПГМГ-арсеназо III

Полученный сорбент использовали для создания методики сорбционно-масс-спектрометрического с ИСП определения редкоземельных элементов в лигнитах.

Лигниты представляет собой бурый уголь, содержащий обильные включения плохо разложившихся древесных остатков (лигнитовый уголь)

при этом содержат различные микроэлементы, включая Ge и РЗЭ. Лигнит представляет собой сложный объект для анализа, поэтому необходимо проводить предварительное концентрирование РЗЭ и отделение от компонентов матрицы для последующего МС-ИСП определения.

Вскрытие лигнита и золы проводили по методике, описанной в разделе 2.6. Полученный раствор лигнита или золы объемом 100 мл пропускали через колонку, заполненную SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III, с помощью перистальтического насоса со скоростью 2 мл/мин. Сорбированные РЗЭ элюировали 5 мл раствором 1 М HNO_3 со скоростью 1 мл/мин.

Схема анализа с предварительным динамическим концентрированием приведена на рисунке 9.

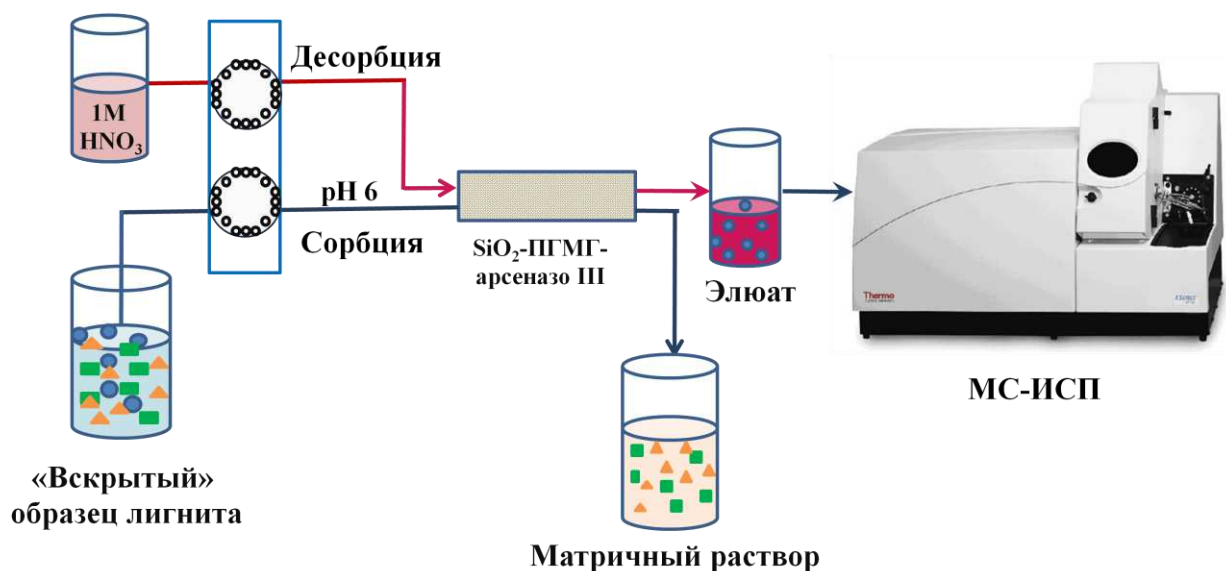


Рисунок 9 – Схема сорбционно-МС-ИСП определения РЗЭ в лигнитах

Полученные результаты представлены в таблице 4. Правильность полученных результатов подтверждена независимым методом анализа (атомно-эмиссионная спектрометрия с ИСП) растворов лигнита и золы.

Таблица – 4 Результаты сорбционно-МС-ИСП определения РЗЭ в лигнитах
 $n = 3$; $P = 0,95$; $m_c = 0,1$ г; условия сорбции: $V(p-pa) = 100$ мл, pH 6, $v = 2$ мл/мин; условия десорбции: $C(HNO_3) = 1$ М, $V(HNO_3) = 5$ мл, $v = 1$ мл/мин

Элемент	Найдено, г/т			
	Зола		Лигнит	
	Сорбционно-МС-ИСП	АЭС-ИСП	Сорбционно-МС-ИСП	АЭС-ИСП
La	569±9	577±8	16,1±0,9	15,4±0,9
Nd	1411±20	1407±21	37±1	38±1
Sm	303±4	301±4	8,0±0,9	8,1±0,8
Gd	307±4	309±4	9,2±0,9	8,9±0,9
Ho	41±2	40±1	1,2±0,3	1,4±0,2
Er	129±3	129±3	4,1±0,3	4,3±0,3

Как видно из данной таблицы получены правильные и воспроизводимые результаты.

В качестве заключения можно отметить, простота способа получения сорбента SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III из доступных реагентов, не требующего применения токсичных органических растворителей и высокой квалификации специалиста. Синтезированный сорбент может быть рекомендован для низких концентрации редкоземельных элементов, их отделения от сопутствующих цветных, щелочных и щелочноземельных металлов для дальнейшего МС-ИСП определения. Правильные и воспроизводимые результаты определения РЗЭ по сорбционно-МС-ИСП методике в образцах золы и лигнитов позволяет рекомендовать ее в практику лабораторного анализа.

ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных исследований установлены условия закрепления арсеназо III на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином. Показано, что арсеназо III количественно (99 %) извлекается аминированным кремнеземом при pH 3–7 и времени установления сорбционного равновесия – 5 мин. Сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ по отношению к арсеназо III составляет 10 мкмоль/г.
2. Определены условия количественного (99 %) извлечения РЗЭ кремнеземом, нековалентно модифицированным арсеназо III, в динамическом режиме. Оптимальная скорость пропускания раствора, через колонку заполненную сорбентом, составляет 2 мл/мин, максимальная степень извлечения La(III) наблюдается при pH 4–6. РЗЭ количественно десорбируется с поверхности сорбента 1–2 М растворами HNO_3 или HCl . Динамическая емкость SiO_2 -ПГМГ-арсеназо III по отношению к La(III) составляет 10 мкмоль/г.
3. Разработана комбинированная методика сорбционно-масс-спектрометрического с ИСП определения редкоземельных элементов в золе и лигнитах, включающая предварительное сорбционное концентрирование РЗЭ из растворов после вскрытия лигнитов с pH 4–6 с использованием синтезированного сорбента, десорбция РЗЭ с поверхности сорбента 1–2 М растворами HNO_3 и последующим их МС-ИСП определением.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Саввин, С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III : учебник / С. Б. Саввин. – Москва : Атомиздат, 1971. – 350 с.
2. Саввин, С. Б. Арсеназо III : учебник / С. Б. Саввин. – Москва : Атомиздат, 1966. – 256 с.
3. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия : учебное издание / Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин. – Москва : Наука, 1966. – 381 с.
4. Луцкий, Д. С. Применение реагентов группы арсеназо при фотометрическом определении содержания редкоземельных элементов в водно-солевых системах / Д. С. Луцкий, А. О. Олейник // Современные инновации. – 2016. – № 6. – С. 8–12.
5. Иванов, В. М. Оптические и цветометрические характеристики комплексов эрбия с арсеназо I, арсеназо III и хлорфосфоназо III / В. М. Иванов, Н. В. Ермакова // Вестник московского университета. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 174–177.
6. Дидух, С. Л. Сорбенты на основе неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами, для концентрирования и определения цветных и благородных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02/ Дидух Светлана Леонидовна. – Томск, 2009. – 29 с.
7. Tikhomirova, T. I. Surface modification of zirconia by Arsenazo III / T. I. Tikhomirova, A. V. Ivanov // Mendeleev Communications. – 2016. – V. 26. – P. 259–260.
8. Архипова, А. А. Сорбенты, нековалентно модифицированные β-дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Архипова Анна Александровна. – Москва, 2015. – 22 с.

9. Martín, C. F. Wet impregnation of a commercial low cost silica using DETA for a fast post-combustion CO₂ capture process / C. F. Martín, M. B. Sweatman, S. Brandani, X. Fan // *Applied Energy*. – 2016. – V. 183. – P. 1705–1721.
10. Bernardes, A. A. Octadecyl-modified silicas obtained by non-hydrolytic condensation of a C₁₈-hybrid silica sol on a silica surface / A. A. Bernardes, C. A. Emanuelli, P. Coffferri, A. M. Netto, S. L. Márcia, R. Brambilla, J. Santos // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – V. 18257. – P. 1–7.
11. Thakur, A. K. Polyethylenimine-modified mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution / A. K. Thakur, G. M. Nisola, L. A. Limjuco, K. J. Parohinog, R. C. Torrejos, V. K. Shahi, W. Chung // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – V. 17. – P. 1–50.
12. Zhang, L. Sulfoethyl functionalized silica nanoparticle as an adsorbent to selectively adsorb silver ions from aqueous solutions / L. Zhang, G. Zhang, S. Wang, J. Peng, W. Cui // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2017. – V. 000. – P. 1–8.
13. Терещенкова, А. А. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах. / А. А. Терещенкова, М. А. Статкус, Т. И. Тихомирова // *Вестник московского университета*. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 203–209.
14. Arkhipova, A. A. Sorbents with non-covalently immobilized β -diketones for preconcentration of rare earth elements / A. A. Arkhipova, G. I. Tsysin, M. A. Statkus, M. A. Bol'shov, I. F. Seregina, Y. A. Zolotov // *Talanta*. – 2016. – V. 161. – P. 497–502.
15. Коваленко, О. В. Новые импрегнированные сорбенты на основе фосфорилподандов для селективного извлечения ⁹⁹Мо и редкоземельных элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Коваленко Ольга Васильевна. – Москва, 2017. – 26 с.

16. Dodson, J. R. Bio-derived Materials as a Green Route for Precious & Critical Metal Recovery and Re-use / J. R. Dodson, H. L. Parker, A. M. García, A. Hicken, K. Asemave, T. J. Farmer, J. H. Clarka, A. J. Hunta // Green Chemistry. – 2013. – V. 1. – P. 1–100.
17. Buchmeiser, M. R. Quantification of Lanthanides in Rocks Using Succinic Acid-Derivatized Sorbents for On-Line SPE-RP-Ion-Pair HPLC / M. R. Buchmeiser, G. Seeber, R. Tessadri // Analytical Chemistry and Radiochemistry. – 2005. – V. 72. – P. 2595–2602.
18. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии: Общие вопросы. Методы разделения : учебное издание / Ю. А. Золотов. – Москва : Высшая школа, 2005. – Т.1. – 361 с.
19. Losev, V. N. Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for preconcentration and ICP–OES determination of metals in natural waters / V. N. Losev, O. V. Buyko, A. K. Trofimchuk, O. N. Zuy // Microchemical Journal. – 2015. – V. 123. – P. 84–89.
20. Сайкина, О. Ю. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов в процессе переработки. / О. Ю. Сайкина, О. В. Юрасова. // Химические науки. – 2016. – № 6. – С. 21–28.
21. Fedyunina, N. N. Determination of rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass-spectrometry after sorption preconcentration using Pol-DETATA sorbent / N. N. Fedyunina, K. B. Ossipov, I. F. Seregina, M. A. Bolshov, M. A. Statkus, G. I. Tsysina // Talanta. – 2012. – V. 102. – P. 128–131.
22. Бёккер, Ю. Спектроскопия : учебное издание / Ю. Бёккер. – Москва: Техносфера, 2009. – 522 с.
23. Отто, М. Современные методы аналитической химии: учебник / М. Отто. – Москва : Техносфера, 2005. – Т.1. – 412 с.
24. Отто, М. Современные методы аналитической химии: учебник / М. Отто. – Москва : Техносфера, 2006. – Т.2. – 281 с.

25. Abhijit, S. Determination of trace rare earth elements in gadolinium aluminate by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry / S. Abhijit, S. B. Deb, B. K. Nagar, M. K. Saxena // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2014. – V. 94-95. – P. 14–21.
26. Hirata, S. Determination of rare earth elements in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass-spectrometry / S. Hirata, T. Kajiya, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino // *Talanta*. – 2012. – V. 58. – P. 1185–1194.
27. Zhu, Y. Determination of REEs in seawater by ICP-MS after on-line preconcentration using a syringe-driven chelating column / Y. Zhu, T. Umemura, H. Haraguchi, K. Inagaki, K. Chiba // *Talanta*. – 2009. – V. 78. – P. 891–895.
28. Li, Y. Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation / Y. Li, W. Guo, Z. Wu, L. Ji, Y. Ke, Q. Gu, S. Hu // *Microchemical Journal*. – 2016. – V. 126. – P. 194–199.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

А.Ф. Шиманский

« ____ » _____ 2017 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Динамическое концентрирование редкоземельных элементов
модифицированными кремнеземами

22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

22.03.01.02 «Физико-химия материалов и процессов»

Научный руководитель В.Н. Лосев проф., д-р хим.наук

Выпускник

21.06.17
подпись, дата

Ю.Д. Хилло
подпись, дата

Ю.Д. Хилло

Красноярск 2017